

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 740 384**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **95 12963**

⑤ Int Cl⁸ : B 32 B 27/08, 27/12, 27/32, 27/34, B 29 D 9/00,
B 44 C 3/02, 1/16

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 27.10.95.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.04.97 Bulletin 97/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INDEC SOCIETE ANONYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : VUACHET CELINE et VUACHET
MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : BEAU DE LOMENIE.

⑤④ **STRATIFIES DE DECORATION DE SUBSTRATS ET PROCEDE DE DECORATION EN FAISANT APPLICATION.**

⑤⑦ La présente invention est relative au domaine des
stratifiés thermoplastiques utilisables, notamment, à des
fins ornementales (sublimation) et/ou de renforcement
et/ou de protection d'articles divers. Le problème résolu par
l'invention est la fourniture d'un stratifié, de décoration d'un
substrat, qui satisfasse aux spécifications attendues de ré-
sistance mécanique, thermique et chimique.

Pour résoudre ce problème, ce stratifié est caractérisé
en ce qu'il comprend au moins trois couches, respective-
ment externe C₁, intermédiaire C₂ et interne C₃, par réfé-
rence au substrat auquel ledit stratifié est destiné à être as-
socié, et en ce que: C₁ comporte au moins un polyamide;
C₂ comporte au moins une polyoléfine modifiée, C₁ et/ou C₂
étant éventuellement additionnée(s) d'au moins un élasto-
mère; et C₃ comporte au moins un matériau fibreux non tis-
sé. La présente invention concerne également la fabrica-
tion du susdit stratifié, la fabrication d'articles incorporant
ce stratifié, ainsi que la décoration des stratifiés et des arti-
cles considérés.

Application: décoration et/ou renfort et/ou protection de
pièces d'automobile, d'électroménager, d'articles de sport
tels que les skis.

FR 2 740 384 - A1



La présente invention est relative au domaine de la décoration de divers substrats en métal, en bois, en polymère thermoplastique thermodurcissable ou en tout autre matériau entrant dans la constitution d'articles aussi divers que variés et relevant :

- du secteur de l'automobile, comme par exemple les pièces internes de véhicules, du type tableau de bord, accoudoirs, contre-portes, ou bien encore les pièces extérieures de véhicules, telles que les ailes, les portes, les enjoliveurs, les pare-chocs, les rétroviseurs etc. ... ;
- du secteur de l'électroménager (petit et gros), comme par exemple les rasoirs, les réfrigérateurs, les pèse-personnes, les machines à laver ou autres ;
- du secteur des sanitaires, comme par exemple les couvercles de toilettes, les distributeurs de coton, les tablettes et les porte-serviettes ;
- du secteur de l'électronique, comme par exemple les façades d'armoires de commande, les touches de commande, les tableaux synoptiques ;
- du secteur de l'ameublement avec, par exemple, les portes de placards, les fenêtres les façades de cuisine, les revêtements muraux et les panneaux publicitaires ;
- et du secteur du sport comme, par exemple, les palmes de natation, les planches à voile, les bateaux, les skis nautiques, les planches à roulettes, les skis alpins, de fond ou de saut, les monoskis, les surfers, ainsi que les pièces rapportées que l'on peut leur associer, telles que les spatules, les talons, les plates-formes de fixation ou autres ;
- et enfin du secteur de la chaussure et, notamment, celui des pièces moulées.

Plus précisément, la présente invention a pour objet, d'une part, les stratifiés, notamment de décoration, formés de plusieurs couches essentiellement réalisées en matériau(x) thermoplastique(s) et, d'autre part, certains des procédés de fabrication desdits stratifiés.

Outre la décoration, de tels stratifiés peuvent également être destinés au renforcement et à la protection des substrats auxquels ils s'appliquent.

La présente invention vise, également, un procédé de décoration de substrats, dans lequel les susdits stratifiés sont mis en oeuvre.

En outre, la présente invention concerne les articles, comme par exemple des skis ou analogues, incorporant de tels stratifiés à des fins de renforcement et/ou de protection et/ou de décoration.

Les stratifiés thermoplastiques de décoration et/ou de protection et/ou de renfort sont classiquement incorporés et/ou fixés au substrat par tout moyen connu et approprié, du type extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage, thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur) moulage. Ils doivent donc être réalisés à partir de matériaux adaptés à ces opérations d'incorporation et/ou de fixation.

En outre, pour que les fonctions de renfort et/ou de protection puissent être satisfaites au mieux, il convient que la structure et la nature des matériaux constitutifs des stratifiés soient telles que ces derniers résistent :

- aux agressions chimiques (attaques de solvants - tel que l'acétone - ou d'acides),
- 5 - aux agressions lumineuses et thermiques (effets de jaunissement, vieillissement et détériorations mécaniques induits par les U. V.),
- aux sollicitations mécaniques, telles que les chocs et les rayures,
- ou bien encore aux contraintes thermiques (basses et hautes températures).

De telles spécifications physico-chimiques sont également attendues pour ce
10 qui concerne une autre destination envisageable de ces stratifiés, à savoir, la décoration. Cette destination impose elle-même d'autres contraintes, parmi lesquelles on peut citer l'aptitude à se prêter aux techniques traditionnelles d'impression, dont notamment la sérigraphie et le transfert d'encre sublimables (sublimation). Il importe, par ailleurs, que
15 les décors ou ornements, susceptibles d'être supportés par lesdits stratifiés, soient stables sur le plan chimique et thermique et résistent aux contraintes mécaniques (chocs, rayures). De plus, les matériaux des stratifiés ne doivent pas absorber l'humidité, toujours dans le souci de préserver les décors éventuellement présents. De surcroît, ces matériaux stratifiés doivent être facilement formables, soudables et collables à chaud, en vue de leur incorporation et/ou de leur fixation aux substrats.

20 Sans que cela ne soit limitatif, on s'intéressera plus précisément, dans le cadre du présent exposé, aux stratifiés essentiellement thermoplastiques décorables selon la technique d'impression par transfert d'encre sublimables (sublimation). Cette technique ayant pris le pas sur la sérigraphie qui souffre d'être coûteuse, rigide dans sa mise en oeuvre et réductrice quant aux possibilités d'expression esthétique et à la variété des
25 couleurs utilisables. De plus, la sérigraphie fait intervenir des solvants, ce qui n'est pas sans avoir de répercussions néfastes sur l'environnement.

C'est dans le secteur de la décoration d'articles de sport, du genre skis, qu'apparurent les premiers stratifiés thermoplastiques de décoration. Ainsi, la demande de brevet FR 2 596 286 divulgue une structure multicouche (bi ou tri-couche) destinée à être appliquée sur la
30 face supérieure d'un ski et comprenant une couche supérieure C_1 en polyamide PA-11, une couche intermédiaire C_2 en copolymère polyamide-polyéther séquencé (PEBA), du type de ceux commercialisés sous les appellations "PEBAX 2533 ou 3533" par la Société ATOCHEM, ainsi qu'une couche interne C_3 constituée par un matériau non tissé et destiné à favoriser l'adhésion sur le ski (substrat). Cette couche C_3 en élément textile,
35 tissé ou non, ne suffit pas pour améliorer, de manière significative, le collage du stratifié et, en particulier, de la couche intermédiaire C_2 en PEBA, au substrat. En outre, on observe que ce type de stratifié PA-11/PEBA présente une forte tendance au fluage, phénomène qui ne manque pas de se produire lors d'opérations de thermoformage,

thermocollage ou (sur)moulage, dans lesquelles le stratifié est susceptible d'être impliqué. Concrètement, cela se traduit par l'apparition de bourrelets latéraux qu'il est nécessaire d'éliminer, d'où un surcoût et une mauvaise finition. Ceci est particulièrement vérifié dans le cas de la décoration de skis.

5 De plus, ce stratifié pose des problèmes de collage aléatoire des différentes couches.

Enfin, le coût de revient de ces stratifiés est relativement important.

Selon une autre proposition et qui est décrite dans la demande de brevet FR 92-13 040, il est question de bicouches dont la couche externe C_1 comprend un
10 alliage de polyamide PA-6 et de polyoléfine, ledit alliage étant complété par un compatibilisant formé par une (co)polyoléfine modifiée. Cette dernière est, par exemple, une (co)polyoléfine greffée acide maléïque ou un copolymère d'oléfine et d'acide maléïque, ou bien encore un copolymère de polyoléfine greffée acide maléïque et de polyamides. La couche interne C_2 de ce stratifié comporte, quant à elle, un liant de co-
15 extrusion, utile pour l'adhésion sur le substrat et constitué par une (co)polyoléfine greffée par de l'anhydride maléïque, e. g. : polyéthylène basse densité (PEBD), greffé anhydride maléïque.

Cette demande de brevet divulgue, également, des structures tricouches présentant des couches intermédiaires opaques en PA-6, en copolymère éthylène/acétate de vinyle
20 maléisé (EVAm) ou bien encore en copolymère éthylène/polypropylène maléisé (EPRm). Ces stratifiés ont pour caractéristique d'avoir un coût réducteur pour une application industrielle viable.

Par ailleurs, il se sont avérés non satisfaisants en ce qui concerne leur aptitude au collage sur les substrats. En effet, le film de collage (PEBD greffé anhydride maléïque) de la
25 couche externe d'alliage à l'inconvénient de donner lieu à des phénomènes de collage aléatoire liés à une plage de température de collage très étroite et non compatible avec un procédé industriel. En outre, ce film PEBD maléisé est particulièrement délicat à manipuler, notamment du fait de sa forte tendance à se plisser.

En outre, la couche externe C_1 d'alliage souffre d'avoir un aspect définitivement non
30 brillant et de ne permettre l'élimination de certains défauts d'aspect inhérents à la fabrication (traitement thermique). Cette couche présente de médiocres caractéristiques mécaniques (chocs à froid) de même qu'une faible tenue au vieillissement (jaunissement). La décoration susceptible d'être contenue dans cette couche externe est également pénalisée par ce défaut de tenue au vieillissement. Par ailleurs, l'adhérence entre la
35 couche externe C_1 d'alliage et la couche intermédiaire de contraste en PA est mauvaise.

Et, de surcroît, la présence de polypropylène, dans l'alliage contenu dans la couche externe C_1 , semble nuire à la pénétration des encres de sublimation et provoque une migration dans le temps (décoration floue).

Dans cet état de connaissances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un stratifié, notamment de décoration d'un substrat, qui satisfasse aux spécifications de résistance mécanique, thermique et chimique, présentées ci-avant.

5 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié possédant des propriétés optimales de thermoformage, thermocollage, ainsi qu'une aptitude à l'extrusion, l'extrusion à plat, l'extrusion gonflage, le pressage à chaud, le plaxage à chaud, le soudage, le collage, la thermo-adhésion, l'injection, l'injection-soufflage, la compression, le rotomoulage, le (sur) moulage.

10 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié décorable selon les techniques de transfert d'encre sublimables (sublimation) et qui permettent d'obtenir des ornements de haute qualité, stables à la température et aux UV résistants aux agressions chimiques et aux sollicitations mécaniques ; ledit stratifié devant comporter, à la fois, des matériaux favorisant la pénétration des encres sublimables lors de l'impression (non migration).

15 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié universellement décorable par toute technique de décoration accessible.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié qui soit compatible avec le plus grand nombre de substrats, tant sur le plan de la structure que sur le plan de la nature des matériaux à associer, en particulier, il importe que le stratifié
20 soit parfaitement solidarisé, par exemple par thermo-adhésion au substrat.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un stratifié, notamment de décoration d'un substrat, qui soit économique et qui soit aisé à fabriquer et/ou à incorporer dans et/ou à fixer sur le substrat.

25 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de décoration d'un substrat à l'aide du stratifié visé ci-dessus, ce procédé se devant d'être facile à mettre en oeuvre et peu onéreux.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des substrats et des articles décorés à l'aide du susdit stratifié, qui soient résistants et dont le décor soit esthétique et pérenne.

30 Après s'être fixé ces objectifs, la Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence, de manière tout à fait surprenante et inattendue, et après de nombreux études et essais, qu'il convient d'associer au moins trois couches pour réaliser le stratifié :

- la couche extérieure C_1 étant en polyamide, nonobstant les préjugés défavorables pesant sur ce matériau dans ce contexte technique,
- 35 - la couche intermédiaire C_2 étant en polyoléfine modifiée, malgré les faiblesses présumées de ce type de matériau (polypropylène),
- la couche interne étant un composite non tissé, judicieusement sélectionné,
- et, enfin, C_3 interpénétrant C_2 .

Il s'ensuit que la présente invention concerne un stratifié caractérisé :

- en ce qu'il comprend au moins trois couches, respectivement externe C_1 , intermédiaire C_2 et interne C_3 , par référence au substrat auquel ledit stratifié est destiné à être associé,
- 5 • et en ce que :
 - * C_1 comporte au moins un polyamide ;
 - * C_2 comporte au moins une polyoléfine modifiée,
 C_1 et/ou C_2 étant éventuellement additionnée(s) d'au moins un élastomère ;
 - 10 * et C_3 comporte au moins un matériau fibreux non tissé.

Grâce à cette combinaison de matériaux organisés selon une configuration multicouche particulière, le stratifié selon l'invention répond amplement aux spécifications attendues pour ce type de produit.

En particulier, le polyamide ou le mélange de polyamides de la couche
15 externe C_1 est résistant à l'abrasion, aux chocs et aux rayures et, par ailleurs, présente une brillance et une transparence tout à fait satisfaisantes, et ce même après impression par sublimation au sein de ladite couche C_1 . Pourtant, le choix de ces polyamides n'allait pas de soi, compte tenu de leur défaut connu de reprise en humidité, défaut à l'origine, d'une part, de variations dimensionnelles importantes pour les pièces fabriquées à partir
20 de ce matériau et, d'autre part, de diminution sensible de leurs propriétés mécaniques. Il est également reproché aux polyamides d'être sensibles aux solvants ou aux autres produits chimiques du type acides. Il est du mérite de la Demanderesse de ne pas avoir tenu compte de tous ces préjugés défavorables.

Il en va de même en ce qui concerne d'autres a priori négatifs, attachés, cette fois, aux
25 polypropylènes et selon lesquels la tenue mécanique (en particulier le choc à froid et la résistance à l'abrasion), de même que la résistance thermique de ces produits sont faibles. Malgré cela, le matériau sélectionné pour la couche intermédiaire C_2 est une polyoléfine modifiée.

Enfin, la couche C_3 , qui est avantageusement intimement liée à la couche C_2 , joue un rôle
30 essentiel dans la capacité d'adhésion du stratifié sur de multiples substrats. La couche C_3 partage ce rôle dans l'adhésion avec la couche C_2 . C_3 et C_2 interviennent, principalement et respectivement, de manière physique et chimique dans l'adhésion. C_3 et C_2 forment un complexe qui permet de lier le stratifié sur des substrats de natures variées.

Au sens de la présente invention, le stratifié concerné peut être assimilé, soit
35 à un film (feuil), soit à une feuille ; sachant que selon l'ouvrage "Modern Plastic Encyclopedia", on réserve le terme de film à des objets plans dont l'épaisseur est inférieure à $250\ \mu$ et le terme de feuille à des objets d'épaisseur supérieure et pouvant atteindre plusieurs millimètres. Dans la présente description, on utilisera, indifféremment,

ces termes pour désigner l'un quelconque des produits, i. e. le stratifié dans son ensemble ou les différentes couches, voire sous-couches, susceptibles de le constituer, pour des raisons de commodité et de simplification. Selon la technologie employée, les stratifiés ont une épaisseur comprise entre 5 μm et 5 mm ou plus.

5 Les stratifiés selon l'invention sont facilement thermo-formables et décorables par sublimation. Ils peuvent donc être utilisés pour renforcer, protéger ou décorer divers substrats, et ce d'autant plus qu'ils présentent une combinaison très intéressante de propriétés de résistance thermique, de résistance chimique et de faible sensibilité aux phénomènes de reprise en eau.

10 Conformément à une disposition préférée de l'invention, la couche C_1 est formée par au moins un feuil en polyamide, ce dernier étant, de préférence, choisi parmi les polyamides aliphatiques, seuls ou en mélange entre eux, le polyamide PA-11 et/ou le PA-6,12 et/ou le PA6 amorphe étant particulièrement préféré(s).

Il apparaît donc que le polyamide utilisé pour C_1 peut être tout polyamide, copolyamide, 15 aliphatique et/ou aromatique, contenant éventuellement un tiers de monomères présent en des proportions ne modifiant pas, de façon substantielle, les propriétés dudit polyamide.

Des exemples de polyamides, susceptibles d'être utilisés, sont les polyamides cristallins ou semi-cristallins, amorphes ou semi-amorphes, tant aliphatiques qu'aromatiques, purs ou 20 en mélanges entre eux, ou en mélange avec des charges. Les mélanges de polyamides peuvent être des mélanges cristallin/cristallin, amorphe/amorphe ou cristallin/amorphe.

Des exemples de polyamides semi-cristallins aliphatiques sont, à titre non limitatif, les polyamides : PA-6 ; PA-11 ; PA-12 ; PA-4,6 ; PA-6,6 ; PA-6,9 ; PA-6,10 ; PA-6,12 ; PA-10,12 ; PA-12,12 ; PAMXK,6 ; les copolyamides PA6/PA12 ; 11/NHAU, BACM,6 ; 25 BACM,10 ; BACM,12 ; BMACM,12 ; PA-6,PA-6,6 ; et leurs mélanges. Des exemples de polyamides semi-cristallins aliphatiques sont à titre non-limitatif les polyamides : PA6 ; PA11 ; PA12 ; PA4,6 ; PA6,6 ; PA6,9 ; PA6,10 ; PA6, 12 ; PA10,12 ; PA12,12 ; PAMXD, 6 ; les copolyamides PA6/PA12 ; 11/NHAU ; BACM, 6 ; BACM, 10 ; BACM, 12 ; BMACM, 12 ; PA6, PA6, 6 ; et leurs mélanges. Des exemples de 30 polyamides semi-cristallins aromatiques sont les polyamides : PA6/6 T ; PA6,6/6,T ; PA6,T/6, I ; PA6/6,T/6,I ; PA11/6,T : 12/6, T ; et leurs mélanges. Des exemples de polyamides amorphes sont les PASA (de la Demanderesse), les PEBA (connus sous la dénomination "PEBAX") et les polyamides : PA6,I ; 6/BMACP,I ; 6/BAMN,T ; 11/BMACM, I ; 11/BMACM, T/BMACM, I ; 11/BACM, I/TPDA, I ; 12/BMACM, I ; 35 12/BACM, T/BACM,I ; 12/BMACM, T/BMACM, I ; 12/BACM, I/TPDA, I ; 6,T/6, I/BACM, I ; 6, T/6, I/BACM, T/BACM, I ; TMHMDA, T ; et leurs mélanges. Les tiers monomères, pouvant être utilisés en combinaison avec les polyamides précités, sont les monomères de type lactame ou amino-acide, ou tout autre type de monomère

polymérisable avec les polyamides, pour former par exemple des polymères séquencés à base de séquences amides, avec d'autres fonctionnalités.

On peut également mélanger, aux polyamides décrits ci-dessus, des compositions d'élastomères dont le rôle est connu dans toute matrice polymère et qui ont pour objet de
5 diminuer le module de flexion, d'augmenter la résistance au choc. Ces élastomères peuvent être présents en des quantités allant jusqu'à 50 % en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids, par rapport à la composition finale. A titre d'exemple de tels élastomères, on citera :

- 10 - les caoutchoucs d'éthylène et de polypropylène maléisés (EPRm), particulièrement préférés par la Demanderesse, contenant 0,1 à 2 % en poids d'anhydride maléique,
- les copolymères d'éthylène, de propylène et de diène maléisés (EPDMm),
- les copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tel qu'acrylate de méthyle, éthyle, N-butyle) et, éventuellement, d'anhydride maléique contenant de 2 à 40 % en
15 poids de (meth)acrylate d'alkyle et de 0,01 à 8 % en poids d'anhydride par rapport au poids total du copolymère.

Les quantités d'élastomères ajoutées sont e.g. comprises entre 5 et 25 %, de préférence entre 5 et 15 %.

Aux compositions polyamides décrites ci-dessus, on peut incorporer divers autres constituants, tels que des charges, des pigments ou colorants, divers additifs.

20 A titre d'exemple de charges, on peut citer des fibres ou des billes de verre, des fibres de carbone, d'aramides, des talcs, de la silice, du carbonate de calcium, du kaolin, des céramiques, des sels et oxydes métalliques, tels que poudre d'aluminium, de manganèse, poudre de ferrite, oxyde de titane.

En général, on peut incorporer jusqu'à 50 % en poids de ces charges par rapport au
25 polyamide. De préférence, la charge représente jusqu'à 40 % en poids.

A titre d'exemples d'additifs, on peut citer des agents de protection contre le rayonnement ultraviolet, des agents azurants, des agents démoulants, des agents antistatiques, des agents de protection contre la dégradation thermique.

Les compositions polyamides peuvent être préparées en une seule fois,
30 notamment par compoundage. Les constituants, le plus souvent sous forme de granulés d'un diamètre moyen inférieur à 5 mm, sont mélangés à l'état fondu, en général dans un malaxeur, à une température comprise entre 230 et 300 °C. Les compositions obtenues se présentent, le plus souvent, sous forme de granulés d'un diamètre moyen inférieur à 5 mm. Il est aussi possible de préparer les compositions de polyamides en plusieurs fois,
35 par exemple par dilution, cette étape de dilution pouvant, par ailleurs, être mise en oeuvre au moment même de l'extrusion, lorsque les proportions des constituants sont respectées.

Certains additifs (colorants, agents démoulants ou lubrifiants, etc.) peuvent être incorporés par mélangeage au mélange à l'état de fusion ou à sec aux granulés obtenus.

Outre leurs propriétés de résistance mécanique et d'aptitude à la sublimation, ces polyamides ont l'avantage de pouvoir être peints avec les techniques communément
5 utilisées : flammage léger ou apprêt type polyamide par exemple, sans exclure les techniques de peinture éprouvées sur polyoléfine : flammage par exemple ou traitement plasma.

Un autre avantage de la couche en polyamide C_1 selon l'invention est d'autoriser des températures de sublimation suffisamment hautes pour garantir une bonne pénétration
10 de toutes les encres sublimables utilisables et garantir ainsi une bonne qualité de décoration.

S'agissant de la couche C_2 , elle est, de préférence, formée par au moins un feuil en polyoléfine modifiée ou en copolymère de polyoléfine modifié, par un dérivé d'acide carboxylique insaturé.

15 La modification de cette (co)polyoléfine, par un dérivé d'acide carboxylique insaturé, peut résulter d'une copolymérisation, d'une terpolymérisation ou bien encore d'un greffage, par exemple. Ces (co)polyoléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange avec d'autres polyoléfines.

Ces compositions de polyoléfines peuvent être obtenues comme décrit dans le brevet
20 US P-4 452 942, à savoir :

- 1 - greffer un dérivé d'acide carboxylique insaturé (par exemple anhydride maléique) sur une polyoléfine (par exemple un polyéthylène linéaire ou un polypropylène),
- 2 - mélanger les (co)polymères greffés résultants avec une autre polyoléfine comprenant :
 - un homopolymère de l'éthylène,
 - 25 - ou un copolymère éthylène/ α -oléfine,
 - ou un copolymère d'éthylène et d'esters insaturés ou leurs dérivés,
 - ou un mélange de ces polyoléfines, toutes les combinaisons étant possibles.

Une autre voie d'obtention des (co)polyoléfines de C_2 consiste à effectuer le greffage direct d'un mélange de polyoléfines. Selon une autre possibilité, on utilise comme liant un
30 copolymère ou terpolymère comprenant un dérivé d'acide carboxylique insaturé, issu d'une copolymérisation radicalaire.

Comme polyoléfines modifiées utilisées dans C_2 , on peut citer, à titre d'exemples, les compositions suivantes obtenues par polymérisation de :

- A - un monomère d'éthylène ou d' α -oléfine ou éventuellement de dioléfine,
35
- B - au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono- et di-carboxyliques insaturés,

leurs esters, sels, les anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés ou non.

L'oléfine, i. e. le monomère oléfinique, représente au moins 50 % et, de préférence, au moins 60 % du poids total du copolymère. Les copolymères peuvent être polymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée, pour les copolyoléfines selon l'invention.

Des exemples de ces procédés de greffage ou de composition de (co)polyoléfines modifiées sont donnés, non limitativement, dans les brevets ci-après : EP 0 210 307, EP 0 033 220, EP 0 266 994, FR 2 132 780, EP 0 171 777, US P 4 758 477, US P 4 762 890, US P 4 966 840, US P 4 452 942, US P 3 658 948.

Parmi ces (co)polyoléfines modifiées, communément utilisées dans de nombreuses associations, on choisira, de préférence, les produits de composition chimique suivante :

- les copolymères de l'éthylène copolymérisé avec butène, hexène, octène, mélangés éventuellement avec des copolymères d'éthylène-propylène, greffés par de l'anhydride maléique, lesdits copolymères d'éthylène/oléfine contiennent de 35 à 80 % en poids d'éthylène, le taux d'anhydride maléique greffé est compris entre 0,01 et 1 % en poids, de préférence entre 0,05 et 0,5 %, par rapport au poids total de copolymère ;
- les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), maléisés ou non (l'anhydride maléique pouvant être greffé ou terpolymérisé), particulièrement contenant de 2 à 40 % en poids d'acétate de vinyle, de 0,01 à 0,5 % en poids d'anhydride maléique greffé ou de 0 à 10 % en poids d'anhydride maléique terpolymérisé par rapport au poids total de copolymère ;
- les copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tel qu'acrylate de méthyle, éthyle, t-butyle) et d'anhydride maléique contenant de 2 à 40 % en poids de (meth)acrylate d'alkyle et de 0,01 à 8 % en poids d'anhydride par rapport au poids total du copolymère.

A titre d'exemples de produits commerciaux de polyoléfines (seules ou en mélange) modifiées par un groupe acide carboxylique par greffage d'anhydride maléique, on peut citer ceux disponibles dans le commerce sous forme de granulés sous les marques ATOCHEM suivantes : OREVAC 18302, OREVAC 18212, OREVAC PP-C, OREVAC PP-CHV, ainsi que sous les marques EXXON suivantes : EXXELOR 1015 et 1015 F, EXXELOR PE 805 et 808, EXXELOR VA 1801, 1803, 1810 et 1820.

La couche C₂ ainsi constituée par les (co)polyoléfines modifiées décrites ci-dessus, ne flue pas, est parfaitement compatible avec C₁ et participe activement à l'adhésion du stratifié sur divers substrats en combinaison avec C₃.

S'agissant précisément de la compatibilité de C₂ avec C₁, il est envisageable de l'optimiser conformément à l'invention, en prévoyant que la couche C₂ comprend au moins un additif fonctionnel de nature polymère, de préférence choisi parmi les polyamides et leurs

mélanges. En pratique, cet additif est avantageusement de même nature que le ou les polyamides de C₁,

Selon une variante préférée, on peut avoir recours à un additif fonctionnel constitué par un alliage d'au moins un polyamide et d'au moins une polyoléfine.

- 5 Avantageusement, cet additif fonctionnel est présent dans une quantité inférieure à 50 % en poids, de préférence comprise entre 1 et 40 % en poids et, plus préférentiellement encore, comprise entre 9 et 35 % en poids, par rapport à la masse du mélange polyoléfine modifiée + additif fonctionnel.

- 10 Tout comme les autres couches, la couche C₂ peut être composée d'un ou plusieurs feuil ou d'une ou plusieurs feuilles, réalisés à partir des matériaux constitutifs décrits dans le présent exposé.

- 15 Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, la couche C₂ peut comporter un ou plusieurs élastomères du type caoutchouc d'éthylène et de propylène maléisé (EPRm), de copolymère éthylène/propylène/diène maléisé (EPDMm) ou de copolymères d'éthylène, de (meth)acrylate d'alkyle (tel qu'acrylate de méthyle, éthyle, N-butyle) et, éventuellement, d'anhydride maléique.

De tels élastomères sont déjà décrits supra puisqu'ils peuvent également être additionnés à C₁, comme cela a été indiqué précédemment. Les quantités d'élastomères ajoutées sont e.g. comprises entre 5 et 25 %, de préférence entre 5 et 15 % en poids.

- 20 Le stratifié selon l'invention peut comporter, selon une autre variante avantageuse, au moins un feuillet de contraste appartenant à l'une des couches C₁ à C₃, de préférence à C₂, et comprenant au moins un pigment de contraste.

- 25 Ce feuillet de contraste, qui peut être la couche C₁, C₂ ou C₃ dans son entier, est particulièrement utile dans le cadre de la décoration, notamment par sublimation, du stratifié selon l'invention. Dans ce cas, le fond opaque pigmenté en blanc ou en toute autre couleur unie ou non, fait ressortir le motif de décoration par transparence.

Le pigment de contraste est, en fait, un additif de couleur qui peut être, par exemple, du dioxyde de titane.

- 30 En ce qui concerne C₃, il convient de préciser qu'il est hautement préférable qu'elle soit formée par au moins un feuillet de matériau fibreux composite non tissé, comportant des fibres incluses dans une matrice polymère, lesdites fibres étant, de préférence, en polymère et, plus préférentiellement encore, en cellulose modifiée ou non, et le polymère de la matrice étant, de préférence, sélectionné parmi les (co)polymères synthétiques et, plus préférentiellement encore, parmi les (co)polyesters et/ou les
35 (co)polyoléfines.

Plus précisément, le susdit matériau fibreux composite non tissé peut être constitué par une matrice cellulosique (cellulose modifiée ou non) et des fibres en polyester et/ou en polyoléfine, e.g. en polypropylène. A titre d'exemple d'un tel matériau

non tissé composite, on peut citer celui commercialisé par la Société DEXTER sous la dénomination AOD68.

- Selon une alternative, le matériau fibreux composite non tissé est caractérisé par une matrice et des fibres en polyester et/ou polyoléfiniques (e.g. en polypropylène). A titre
5 d'exemple de ce type de matériau, on mentionnera celui commercialisé par la société NORDLYS sous la dénomination REEMAY HL 150 W et HL 150 B.

Les proportions pondérales matrice/Fibres peuvent varier de 30/70 à 70/30 parties en poids.

- Conformément à une caractéristique originale et préférée de l'invention, les couches C_2 et
10 C_3 s'interpénètrent sur une épaisseur donnée représentant plus de 50 %, de préférence plus de 60 % et plus préférentiellement encore comprise entre 70 et 90 % de l'épaisseur totale de C_3 , et en ce que la partie émergente de C_3 a une épaisseur d'au moins 30 μm , de préférence d'au moins 40 μm et, plus préférentiellement encore comprise entre 40 et 70 μm .

- 15 En réalité, sur cette épaisseur les couches C_2 et C_3 sont intimement mêlées l'une à l'autre et forment ce que l'on peut dénommer une zone de jonction. Cette liaison intime est réalisée lors de la fabrication du stratifié par voie thermique (pressage à chaud : plaxage, calandrage, thermosoudage, thermocollage). Dans cette zone de jonction, la matrice, incluant les fibres de C_3 , comprend, à la fois, du matériau polymère de C_2 et du matériau
20 polymère de C_3 .

Avantageusement, le feuil, à partir duquel C_3 est obtenu, présente une face riche en fibres et une face riche en matrice, cette dernière étant celle mise en contact avec C_2 avant l'interpénétration entre C_2 et C_3 .

- Par "face riche" on entend, au sens de la présente invention, une face
25 essentiellement constituée par les produits formant matrice ou le produit fibreux, selon le cas.

- Suivant une autre disposition intéressante de l'invention, le matériau constitutif de C_3 (étant précisé que C_3 peut être formé d'une ou plusieurs feuilles) possède un allongement suffisant pour être déformable et se prêter correctement aux
30 opérations de thermoformage auxquelles le stratifié selon l'invention peut être soumis. De préférence, le ou les feuillets formant C_3 ont un allongement latéral et un allongement longitudinal supérieur ou égal à 30 %, de préférence à 50 % et, plus préférentiellement encore, à 100 %.

- Dans un de ses modes de réalisation préféré, le stratifié selon l'invention est
35 caractérisé en ce que :

- C_1 comprend au moins un feuil en polyamide PA11 et/ou PA6.12, et/ou PA6 amorphe, C_1 étant de préférence transparente ;

- C_2 comprend au moins un feuil en polypropylène modifié par de l'anhydride maléique, C_2 étant de préférence coloré, C_1 et/ou C_2 étant éventuellement additionnées(s) d'EPRm et/ou d'EPDm ;
- 5 • et C_3 comprend un feuil en non-tissé à base de fibres de cellulose incluses dans une matrice polyester et/ou polyoléfine.

En ce qui concerne les épaisseurs des différentes couches C_1 , C_2 , C_3 et l'épaisseur totale du stratifié selon l'invention, il faut signaler que :

- $0,1 \leq e_{C1} \leq 1,5$ mm, de préférence $0,1 \leq e_{C1} \leq 1$ mm ;
- 10 • $0,1 \leq e_{C2} \leq 1$ mm, de préférence $0,15 \leq e_{C2} \leq 0,5$ mm ;
- 1.10^{-3} mm $\leq e_{C3} \leq 5.10^{-2}$ mm, de préférence entre 1.10^{-2} mm $\leq e_{C3} \leq 15.10^{-2}$ mm.

L'épaisseur e_{C2} donnée ci-dessus inclut l'épaisseur de la couche C_2 proprement dite et l'épaisseur de la zone intermédiaire de jonction dans laquelle C_2 et C_3 sont intimement mêlés l'un à l'autre.

En raison de leur mise en oeuvre aisée, de leurs bonnes propriétés mécaniques (notamment résistance au choc à froid, résistance à l'abrasion, à l'entaille et à la déchirure), de leur grande inertie chimique (pas de solvants connus), de leur stabilité dimensionnelle entre - 40 et + 150 °C, de leur bon comportement au vieillissement, de leur très grande aptitude au collage et à la décoration (résistance thermique, résistance au fluage), et de leur brillance exceptionnelle, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées sous des formes très diverses (pièces moulées ou extrudées, films et feuilles extrudés) pour la protection, le décor ou le renforcement d'objets variés.

Après décoration par sublimation, la couche extérieure reste brillante. De plus, cette brillance peut être réactivée par flammage non-oxydant qui provoque une recristallisation de surface du polymère. On obtient ainsi un film de protection et de décor qui peut être facilement restauré et qui peut retrouver un brillant élevé.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention vise également la fabrication du stratifié décrit supra, aussi bien en tant qu'élément de construction individualisé que partie d'un ensemble ou d'un article comprenant ledit stratifié en son sein. En d'autres termes, cela correspond dans le premier cas, à un stratifié de décoration, décoré ou décorable, notamment par sublimation, et destiné à être fixé sur un substrat, comme par exemple un ski, à des fins ornementales notamment. Dans le second cas, le stratifié, décoré ou décorable, n'est pas physiquement isolé mais fait partie intégrante de l'article qui assure les fonctions de renfort et/ou de protection et/ou de décoration dudit article.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention, de fabrication du stratifié au moins tricouche (chacune des couches étant constituée d'au moins un film), tel que décrit ci-dessus, est caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à produire et à lier l'une à l'autre les couches C_1 et C_2 par (co)extrusion,
- et à appliquer par passage à chaud la couche C_3 sur la couche C_2 ramollie, de préférence au sortir de l'extrusion avant solidification de C_2 , de manière à ce que C_3 se lie à C_2 par thermo-adhésion ou soudage tout en pénétrant dans C_3 sur au moins une partie de l'épaisseur de C_3 .

Les couches et les éventuelles sous-couches C_1 et C_2 peuvent être obtenues selon des techniques connues d'extrusion, comme l'extrusion-calandrage à plat, l'extrusion-plaxage, l'extrusion-soufflage, etc...

- En pratique, les températures d'extrusion des feuilles ou films en polyamide et en (co)polyoléfine modifiée des couches C_1 et C_2 , respectivement, sont généralement supérieures de 20 à 60 °C par rapport au point de fusion des polymères concernés.

S'agissant de C_3 , le matériau fibreux composite non-tissé est obtenu par les technologies traditionnelles de fabrication de non-tissé, telles que celle du filé/lié.

- Il va de soi que de nombreuses variantes sont envisageables pour la réalisation du stratifié. On peut ainsi modifier l'ordre d'assemblage des différentes couches, de même que les techniques d'assemblage mises en oeuvre, e. g. pressage, plaxage ou calandrage à chaud en sortie d'extrudeuse ...

Ainsi, une variante du procédé ci-dessus consiste essentiellement :

- à produire et/ou à mettre en oeuvre les couches C_1 à C_3 isolément,
- à assembler C_2 et C_3 par pressage à chaud en veillant à ce qu'elles s'interpénètrent comme prescrit ci-dessus,
- puis à solidariser le sous-ensemble C_2/C_3 à C_1 par pressage à chaud, thermo-adhésion collage, soudage.

- Selon un autre cas de figure évoqué ci-dessus, le stratifié peut être inclus directement dans des articles ou des pièces façonnés par moulage ou extrusion. Ces pièces façonnées, par exemple des profilés, peuvent être multi-injectées ou co-extrudées, de façon à obtenir une pièce composite en une seule opération.

- C'est la raison pour laquelle la présente invention concerne, également, un procédé de fabrication d'articles incorporant le stratifié décrit supré et caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à mettre en oeuvre, à titre d'éléments de construction destinés à être assemblés entre eux et avec le substrat, les différentes couches constituant le stratifié, prises isolément ou pré-assemblées,
- et à avoir recours, pour l'assemblage des susdits éléments, à au moins l'une des techniques suivantes : extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage,

thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur)moulage.

Cela renvoie à des techniques de fabrication dans lesquelles le stratifié est réalisé in situ, ses couches constitutives étant assemblées au reste de l'article, soit
5 séparément les unes des autres soit après avoir été mises sous forme de sous-ensembles multicouches pré-assemblés.

Pour l'assemblage de ces différents sous-ensembles couches ou sous-couches C_1 , C_2 , C_3 entre eux et avec le reste de l'article on peut avoir recours à un pressage à chaud ou à tout autre traitement de thermo-adhésion : thermocollage, soudage, plaxage,
10 surmoulage, etc..

Selon une autre variante d'incorporation ou de fixation d'au moins une couche du stratifié selon l'invention dans ou sur un substrat, on place la ou les couches, assemblées ou non, à l'intérieur d'un moule de fabrication de l'article fini visé, puis on procède au formage de cette ou de ces couches ou du stratifié à l'aide du poinçon matrice
15 du moule et, enfin, on injecte de la matière plastique en fusion, laquelle permettra la fixation, par thermo-adhésion, de la ou des couches ou du stratifié avec le reste de la matière constituant l'article considéré.

Comme indiqué supra, les stratifiés selon la présente invention peuvent être décorés selon la technique d'impression de transfert d'encres sublimables et, notamment,
20 selon les procédés décrits dans le brevet FR-A-2 387 793. La décoration de ces matériaux peut, également, être effectuée selon d'autres techniques, telles que la sérigraphie, la peinture ou le vernissage, le transfert à chaud, la tampographie, le jet d'encre, le marquage laser, étant entendu que toutes ces techniques de décoration peuvent être appliquées à tous films de la présente invention et tous les articles en
25 dérivant sous toutes leurs formes.

De préférence, la décoration du stratifié, par exemple par sublimation, est réalisée après assemblage des trois couches sachant que C_1 est avantageusement translucide et C_2 avantageusement opaque. Ainsi, l'invention vise également un procédé de décoration d'un substrat consistant, essentiellement, à orner le stratifié tel que décrit ci-dessus, par
30 exemple selon une technique d'impression par sublimation, d'une décoration, et à fixer le stratifié ainsi orné sur un substrat, par tout moyen connu et approprié.

Ce mode préféré de décoration n'exclut toutefois pas les diverses autres possibilités de réalisation de l'ornement dont, notamment, celles effectuées après solidarisation du stratifié sur le substrat ou après réalisation de l'article fini incorporant le
35 stratifié.

Selon une autre alternative, le décor pourra être imprimé dans ou sous la couche C_1 avant même son assemblage avec les autres couches C_2 , C_3 constitutives du stratifié

selon l'invention. Cette alternative correspond à une variante du procédé selon l'invention de décoration d'un substrat à l'aide du stratifié décrit supra, dans lequel :

- on fixe tout d'abord au substrat les couches C_2 et C_3 , la liaison intime entre ces deux couches étant ou non préalablement effectuée,
- 5 • on solidarise ensuite la couche C_1 , décorée ou non, à la couche C_2 .
- et le cas échéant on décore C_1 .

Un autre objet de la présente invention est constitué par tout substrat comprenant au moins un stratifié, tel que décrit supra. De préférence, le substrat est revêtu du stratifié selon l'invention.

- 10 La nature du substrat peut être très variée. Il peut s'agir, par exemple, de polymères de type polyamides, polyoléfines, résines époxydes, résines polyesters, métaux (acier, aluminium ...), bois et analogues, copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, mousses polyuréthannes, polyéthylènes basse densité et haute densité et leurs alliages sur base polyester, polymères sur bases styréniques (en particulier ABS et PS), PVC et
- 15 compounds PVC ou bien encore élastomères thermoplastiques.

Les domaines d'application desquels relèvent ces substrats, susceptibles d'être associés avec les stratifiés selon l'invention, sont nombreux. On citera, tout particulièrement :

- le domaine de l'automobile avec, par exemple, la réalisation de pièces internes de
- 20 véhicules, telles tout ou partie du tableau de bord, accoudoirs, contre-porte, etc., la réalisation de pièces extérieures de véhicules avec, par exemple, ailes, portes, enjoliveurs de roues, pare-chocs, les rétroviseurs, etc. ;
- l'électroménager (petit et gros) avec, par exemple, la réalisation des rasoirs, les réfrigérateurs, les pèse-personnes, les machines à laver ou autres,
- 25 - le domaine du sanitaire, avec la réalisation de couvercles de toilettes, des distributeurs de coton, des tablettes et des porte-serviettes,
- dans l'électrotechnique, on citera comme exemple la réalisation de façades avant des armoires de commande, des touches de commande, des tableaux synoptiques, etc.,
- le domaine de l'ameublement : portes de placards, fenêtres, façades de cuisine,
- 30 revêtements muraux, panneaux publicitaires,
- le domaine du sport avec, comme exemple, la réalisation de décors ou de protection sur des palmes, des planches à voile, ponts de bateaux, skis nautiques, planches à roulettes, de skis alpins ou de fond, monoski, surf et les pièces rapportées, telles que spatules ou talons, plate-formes de fixation ou autres.

- 35 Parmi les domaines d'application des pièces façonnées, on citera, tout particulièrement :

- le domaine de la chaussure avec la fabrication de contreforts ou de pièces rapportées sur des coques de chaussure ou des semelles, etc. ;

- le domaine de l'automobile avec la fabrication d'objets de tailles très diverses, par exemple monogrammes, touches de commande, éléments de pare-chocs, etc. ;
- le domaine de l'électroménager avec la fabrication de touches de commande, d'éléments de décor en super-structure, etc. ;
- 5 - le domaine de l'ameublement avec, par exemple, le collage d'éléments rapportés de manutention ou de décor, etc..

Enfin, comme on l'a compris, la présente invention inclut également l'utilisation d'un stratifié, tel que décrit supra, notamment pour la décoration et/ou le renfort et/ou la protection de substrats, de préférence selon la technique d'impression par sublimation.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent et qui décrivent la fabrication de plusieurs stratifiés conformes à l'invention, ainsi que leur incorporation et/ou leur fixation dans ou sur des substrats du genre skis alpins ou nordiques.

15

EXEMPLES

EXEMPLE 1 :

1.1 : Fabrication du stratifié selon l'invention

20 Dans une machine de coextrusion à plat, munie de deux extrudeuses A et B, d'une filière bicouche (largeur 500 mm) à lèvres réglables, on procède à la fabrication d'une feuille tricouche

comprenant :

→ une couche externe C1 en polyamide PA11 du type R12 SAN BESNO TL commercialisé par ELF ATOCHEM et dont les caractéristiques indicatives sont données ci-après :

- | | |
|---|---------------------------|
| - densité | 1,03 |
| - résistance au choc Charpy entaillé
(norme ISO 179)..... | 50 Kjoules/m ² |
| 30 - module de flexion à l'équilibre à 23 °C -
50 % HR (Norme ISO 178) | 1 000 MPa |
| - taux d'humidité à l'équilibre 50 % RH, 23 °C | 0,9 % |
| - point de fusion (ASTM D789) | 183-187° C |

→ une couche C₂ à base de :

35 Δ 100 parties en poids de polypropylène greffé anhydride maléique de type OREVAC PP-C d'ELF ATOCHEM, ayant les caractéristiques indicatives suivantes :

- densité (ISO 1183) 0,89
 - température de fusion (par DSC selon ISO R1218) 151° C
 - module de flexion à l'équilibre à 23 °C -
50 % HR (Norme ISO 178) 580 MPa
 - 5 - dureté Shore A (ISO R868) 48
 - point VICAT (ASTM D1525) 122° C
- et additionné d'EPRm.

Δ 15 parties en poids d'un additif fonctionnel formé par un alliage de polyamide PA6 (60 %) et de polypropylène (40 %) de marque ORGALLOY RS 6000 (ELF ATOCHEM) et de caractéristiques indicatives suivantes :

- 10 - Melt Flow Index (235° C, 2,16 kg)..... 4 à 9
- densité 1,04-1,05
- résistance au choc Charpy entaillé
(Norme ISO 179)..... 15-27 KJoules/m²
- 15 - module de flexion à l'équilibre à 23 °C -
50 % HR (Norme ISO 178) 1300-1600 MPa
- taux d'humidité à l'équilibre 50 % RH,
23° C 1,2-1,5 %
- point de fusion (ISO R1218) 220° C

20 Δ et 5 parties en poids d'un mélange maître de colorant NEOSAR de la Société CLARIANT.

Les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- extrudeuse A - polyamide (RILSAN) :
 - . diamètre extrudeuse 45 mm
 - 25 . rapport longueur/diamètre 22/1
 - . température d'extrusion °C 210/230/240/240
- extrudeuse B - Mélange OREVAC PP-EPRm + ORGALLOY RS 6000 + NEOSAR :
 - . diamètre extrudeuse 45 mm
 - . rapport longueur/diamètre 24/1
 - 30 . température d'extrusion °C 180/190/210/220

L'entrefer de la filière est fixé à 3 mm, l'écartement des calandres est de 2,5 mm. La température de la filière est de 250 à 260 °C.

Les températures des rouleaux de calandrage sont de :

- . rouleau supérieur 70° C
- 35 . rouleau médian 45° C
- . rouleau inférieur 50° C

Au sortir de l'extrudeuse, on procède au plaxage à chaud de la couche C₃ en composite cellulose (fibres)/polyester (matrice) (DEXTER AOD68).

On obtient une feuille tricouche de 0,8 mm d'épaisseur comprenant 0,250 mm de RILSAN BESNO TL (C₁) et 0,5 mm d'OREVAC PP C (C₂) et 0,05 mm de C₃ émergent avec une vitesse de tirage de 5 m/min.

1.2. Décoration du stratifié obtenu en 1.1. de l'adhésion du multicouche obtenu

- 5 La décoration de la face supérieure de la couche externe du stratifié obtenu 1.1.1 est effectuée par la technique connue d'impression par transfert d'encre sublimable. On se référera au brevet FR-A-2 387 793 pour la méthodologie générale d'impression par sublimation.

- 10 En résumé, on réalise un film de décoration comprenant des motifs ornementaux constitués par des encres du pigment de sublimation appliquées sur ce film support (e.g. en papier), selon les technologies OFFSET.

L'opération de transfert des pigments sur la couche C induite stratifiée est réalisée au moyen d'une presse équipée d'un plateau chauffant.

Trois paramètres interviennent :

- 15 la température du plateau chauffant est de 185° C.

La durée du pressage est de 1 minute et demi.

La pression appliquée est de 3 à 5 bars.

- 20 Cette opération de transfert permet d'obtenir un stratifié décoré par un motif ornemental dont l'aspect n'a pas été modifié. Cette décoration intégrée et indélébile modifie en rien la résistance initiale aux UV, aux agents chimiques et à l'abrasion. L'aspect de surface du stratifié n'a lui aussi pas été altéré.

1.3. Fixation du stratifié décoré sur un substrat et évaluation

- 25 On réalise, par pressage à chaud entre des températures de 130 °C à 150 °C pendant 3 à 5 min, un assemblage sur une structure époxy ou polyester renforcée fibre de verre. On vérifie que l'adhésion entre couches est bonne par un test de pelage en "T" pratiqué sur des éprouvettes de 50 mm de large et de 250 mm de longueur. L'amorce est réalisée par un cutter. On obtient (moyenne de cinq essais) une valeur de 17,8 N/mm, par délaminage PA11/PP-C.

30 EXEMPLE 2 :

2.1. Décoration d'un substrat par plaxage à chaud d'un stratifié décoré

Le film a la même composition que dans l'exemple 1. On l'applique par plaxage à chaud à une température comprise entre 130 et 150 °C pendant 3 à 5 min sur une pièce de composite de bois latté avec liant phénolique.

2.2. Evaluation n résistance à l'arrachage

On effectue un test de pelage, identique à celui de l'exemple 1, et on obtient une valeur d'arrachage d'une couche de bois de l'ordre de 12,5 N/mm.

5 EXEMPLE 3 :

3.1. Fabrication d'un article moulé avec un stratifié de décoration

Le film mis en oeuvre est un film décoré du même type que celui de l'exemple 1 à l'exception de la couche C₂ qui comporte 5 parties en poids de mélanges maitres de colorants métallisés imitation peinture (Gris iceberg Réf CLARIANT 71 39 546 *A) en lieu et place des 5 parties en poids de mélange maitre NEOSAR de la Société CLARIANT.

On découpe dans ce film décoré des plaques rectangulaires carrées de 200 mm x 50 mm. Ces plaques décorées sont ensuite positionnées en plan d'un moule de règle de 180 mm x 30 mm, comportant sur sa face extérieure une inscription en relief et une en creux. On injecte, alors du polypropylène APPRYL 3050MNI.

Le polypropylène APPRYL (homopolymère) présente les caractéristiques suivantes :

- densité	0,095
- indice de fluidité à l'état fondu (Melt Flox Index)	5
- module de flexion à l'équilibre à 23 °C -	
20 50 HR (Norme ISO 178)	1 400 Pa
- température de déformation à chaud (HDT)	96° C
- point de fusion (ASTM D789)	163° C
Les conditions opératoires de l'injection sont les suivantes :	
- température °C	210/230/245
25 - seuil en nappe de 0,5 x 0,3 mm d'épaisseur.	

3.2. Evaluation de la conservation des couleurs de la décoration des plaques carrées avant et après assemblage du stratifié sur le substrat

Le colorimètre de contrôle utilisé est le : MINOLTA COLOR READER CR10.

Les paramètres mesurés sont le LAB : L = clareté, a = rouge→vert et b = bleu→jaune.

30 Les variations du LAB avant et après moulage sont les suivantes :

$$\Delta L = 0,5, \Delta a = 0,2 \text{ et } \Delta b = 0,1.$$

Ces résultats font ressortir que les couleurs de la décoration obtenue par sublimation, sont particulièrement préservés. On observe pas de perte ni de dégradation de couleur significatif, induite par le traitement thermique de moulage.

35 Cela reflète bien les qualités particulières du stratifié selon l'invention.

3.3. Evaluation de la résistance à l'arrachage de l'article moulé décoré obtenu en

3.1.

On effectue un test de pelage, tel que précédemment. On obtient des valeurs de l'ordre de 12,4 N/mm.

5

EXEMPLE 4 :

4.1. Réalisation d'un tricouche selon l'invention

4.1.1. Les trois couches constitutives du stratifié visé sont les suivantes :

→ C₁ = PA 11 modifié du type RILSAN MB 3800 de la Société Elf atochem, ce PA11

10 modifié ayant les propriétés suivantes :

- module de traction (ISO 1184)..... 590 MPa
- densité 1,029MPa
- élongation à la rupture (ISO 1184) 18 %
- point de fusion (ASTM D789)..... 178° C.

15 → C₂ = 100 parties en poids d'un polyéthylène modifié anhydride moléique du type OREVAC 18302 d'ELF ATOCHEM dont les caractéristiques indicatives sont les suivantes :

- densité (ISO 1183)..... 0,91
- Melt Flow Index (ASTM D1238) 0,89 g/10 minutes
- 20 - température de fusion (ISO R1218)..... 117° C
- dureté Shore A (ISO R868) 48
- module d'élasticité en traction (ISO T527) 44 MPa

Δ 15 parties en poids d'un alliage PA6 (60 %) / polyéthylène (40 %) du type ORGALLOY LE 6000 d'ELF ATOCHEM dont

25 les caractéristiques indicatives sont les suivantes :

- densité (ISO R1183) 1,00-1,05
- résistance au choc Charpy entaillé
(NORME ISO 179) 50-60 KJoules/m2
- module de flexion à l'équilibre à 23° C-50 % HR
30 (Norme ISO 178)..... 1000-1100 MPa
- taux d'humidité à l'équilibre 50 % RH, 23° C 1,2-1,5 %

Δ et 6 parties en poids d'un mélange maître colorant NEOSAR de la Société CLAMART

→ C₃ couche de matériau fibreux composite non tissé (fibres cellulosiques/matrice polyester) de marque DEXTER AO D68.

35

4.1.2. L'extrusion est réalisée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1.

On obtient un tricouche constitué d'1 couche externe C₁ de PA11 modifié d'épaisseur environ égale à 0,3 mm,
d'une couche intermédiaire C₂ de PE maléisé + alliage PA6/PE + colorant, d'épaisseur de l'ordre de 0,250 mm.

- 5 et d'une couche interne C₃ en composite cellulose (fibres)/polyester (matrice) d'épaisseur émergente de l'ordre 0,05 mm.

4.2. Décoration du tricouche

Cf. Exemple 1.2.

4.3. Réalisation d'articles décorés par surmoulage du stratifié selon 4.1. et 4.2.

- 10 On découpe dans le stratifié selon 4.2 des plaques rectangulaires de 200 mm x 50 mm. Ces plaques rectangulaires décorées sont ensuite positionnées en plan de joint d'un moule de règle de 180 mm x 30 mm, règle qui comporte sur sa face extérieure une inscription en relief et une en creux. On injecte alors dans le moule un polyétherestéramide, d'appellation commerciale PEBAX 5533SN01.

- 15 Le polyétherestéramide PEBAX présente les caractéristiques suivantes :

- densité (ASTM D792).....	1,01
- indice de fluidité à l'état fondu (Melt Flow Index, 235° C, 1 kg, filière 2 mm) (ASTM D1238)	5
- module de flexion (ASTM D790).....	170 MPa
20 - dureté (ASTM D2240).....	55
- point de fusion (ASTM D3418).....	159° C

Les conditions opératoires de l'injection sont les suivantes ;

- température ° C.....	230/240/260
- seuil en nappe de 0,5 x 0,3 mm	

- 25 On obtient ainsi des règles présentant une décoration de haute qualité graphique et parfaitement intégrée au sin des règles.

4.4. Résistance à l'arrachement des articles ainsi décorés

On effectue un test de pelage, tel que précédemment. On obtient des valeurs de l'ordre de 12,9 N/mm.

- 30 Un test de flexion alternée avec entaille initiale de 2 mm conduit à une tenue supérieure à 50 000 flexions.

La modification du PA11 et l'utilisation de l'OREVAC 18302 modifié PA/PE, permet d'obtenir un film plus flexible et donc d'améliorer la tenue en flexion alternée.

REVENDECATIONS :

- 1 - Stratifié, notamment de décoration d'un substrat, caractérisé :
- en ce qu'il comprend au moins trois couches, respectivement externe C_1 , intermédiaire C_2 et interne C_3 , par référence au substrat auquel ledit stratifié est destiné à être associé,
 - et en ce que :
 - * C_1 comporte au moins un polyamide ;
 - * C_2 comporte au moins une polyoléfine modifiée, C_1 et/ou C_2 étant éventuellement additionnée(s) d'au moins un élastomère ;
 - * et C_3 comporte au moins un matériau fibreux non tissé.
- 2 - Stratifié selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche C_1 est formée par au moins un feuil en polyamide, ce dernier étant, de préférence, choisi parmi les polyamides aliphatiques, seuls ou en mélange entre eux, le polyamide PA11 et/ou le PA6.12 et/ou le PA 6 amorphe étant particulièrement préféré(s).
- 3 - Stratifié selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la couche C_2 est formée par au moins un feuil en polyoléfine modifiée ou un copolymère de polyoléfine modifiée, par un dérivé d'acide carboxylique insaturé.
- 4 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé :
- en ce que la couche C_2 comprend au moins un additif fonctionnel de nature polymère, de préférence choisi parmi les polyamides et leurs mélanges, cet additif étant plus préférentiellement encore un alliage d'au moins un polyamide et d'au moins une polyoléfine ;
 - et en ce que cet additif fonctionnel est présent dans une quantité inférieure à 50 % en poids, de préférence comprise entre 1 et 40 % en poids et, plus préférentiellement encore, comprise entre 9 et 35 % en poids, par rapport à la masse du mélange polyoléfine modifiée + additif fonctionnel.
- 5 - Stratifié selon la revendication 3 ou la revendication 4, caractérisé en ce que la polyoléfine modifiée de la couche C_2 est obtenue par polymérisation de :
- A - un monomère d'éthylène, d'alpha-oléfine ou de dioléfine,
 - B - au moins un comonomère choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides mono et dicarboxyliques saturés ou non, le monomère étant, de préférence, présent à hauteur d'au moins 50 % en poids du poids de la polyoléfine modifiée.
- 6 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un feuil de contraste appartenant à l'une des couches C_1 à C_3 , de préférence à C_2 , et comprenant au moins un pigment de contraste.

7 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche C_3 est formée par au moins un feuil de matériau fibreux composite non tissé, comportant des fibres incluses dans une matrice polymère, lesdites fibres étant, de préférence, en polymère et, plus préférentiellement encore, en cellulose modifiée ou non, et le polymère de la matrice étant, de préférence, sélectionné parmi les (co)polymères synthétiques et, plus préférentiellement encore, parmi les (co)polyesters et/ou les (co)polyoléfines.

8 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les couches C_2 et C_3 s'interpénètrent sur une épaisseur donnée représentant plus de 50 %, de préférence plus de 60 % et plus préférentiellement encore comprise entre 70 et 90 % de l'épaisseur totale de C_3 et, en ce que la partie émergente de C_3 a une épaisseur d'au moins 30 μm , de préférence d'au moins 40 μm et, plus préférentiellement, encore comprise entre 40 et 70 μm .

9 - Stratifié selon la revendication 8, caractérisé en ce que le feuil, à partir duquel C_3 est obtenu, présente une face riche en fibres et une face riche en matrice, cette dernière étant celle mise en contact avec C_2 avant l'interpénétration entre C_2 et C_3 .

10 - Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

- C_1 comprend au moins un feuil en polyamide PA11 et/ou PA6,12 ; et/ou PA.6 amorphe, C_1 étant de préférence transparente ;
- C_2 comprend au moins un feuil en polypropylène modifié par de l'anhydride maléique, C_2 étant de préférence coloré,
- C_1 et/ou C_2 étant éventuellement additionnée(s) d'EPRm et/ou d'EPDm ;
- et C_3 comprend un feuil en non-tissé à base de fibres de cellulose incluses dans une matrice polyester et/ou polyoléfine.

11- Procédé de fabrication d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à produire et à lier l'une à l'autre les couches C_1 et C_2 par (co)extrusion,
- et à appliquer par pressage à chaud la couche C_3 sur la couche C_2 ramollie, de préférence au sortir de l'extrusion avant solidification de C_2 , de manière à ce que C_3 se lie à C_2 tout en pénétrant dans C_2 sur au moins une partie de l'épaisseur de C_3 .

12 - Procédé de fabrication d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

- à produire et/ou à mettre en oeuvre les couches C_1 à C_3 isolément,

- à assembler C_2 et C_3 par pressage à chaud en veillant à ce qu'elles s'interpénètrent comme prescrit dans la revendication 8,
- puis à solidariser le sous-ensemble C_2/C_3 à C_1 par pressage à chaud, thermo-adhésion, collage ou soudage.

5 **13** - Procédé de fabrication d'articles incorporant le stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement :

- à mettre en oeuvre, à titre d'éléments de construction destinés à être assemblés entre eux et avec le substrat, les différentes couches constituant le stratifié, prises isolément ou pré-assemblées,
- 10 • et à avoir recours, pour l'assemblage, à au moins l'une des techniques suivantes : extrusion, extrusion à plat, extrusion gonflage, pressage à chaud, plaxage à chaud, soudage, collage, thermo-adhésion, injection, injection-soufflage, compression, rotomoulage, (sur)moulage.

15 **14** - Procédé de décoration d'un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste, essentiellement, à orner le stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 d'une décoration et à fixer le stratifié ainsi orné sur un substrat.

15 - Procédé de décoration d'un substrat, à l'aide d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que :

- 20 • l'on fixe, tout d'abord, au substrat les couches C_2 et C_3 , la liaison intime entre ces deux couches étant ou non préalablement effectuée,
- et l'on solidarise ensuite la couche C_1 , décorée ou non, à la couche C_2 .
- et le cas échéant on décore C_1 .

16 - Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que la décoration est réalisée par la technique d'impression par transfert d'encre sublimables.

25 **17** - Substrat comprenant au moins un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

18 - Utilisation d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, notamment pour la décoration et/ou le renfort et/ou la protection de substrats, de préférence selon la technique d'impression par transfert d'encre sublimables.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 558 009 (SALOMON SA) 1 Septembre 1993 * colonne 4, ligne 17 - ligne 44; figures 2,13-16 * * colonne 5, ligne 31 - colonne 6, ligne 4 * * colonne 7, ligne 23 - ligne 37 * ---	1-3,5,7, 13-15, 17,18
X	EP-A-0 595 706 (ATOCHER ELF SA) 4 Mai 1994 * colonne 4, ligne 25 - ligne 29; revendications; exemples * * colonne 11, ligne 12 - ligne 43 * * colonne 13, ligne 18 - ligne 21 * * colonne 14, ligne 23 - ligne 27 * ---	1-3,5-7, 11-18
X	EP-A-0 456 965 (SALOMON SA) 21 Novembre 1991 * le document en entier * ---	1-3,5,7, 9,11,13, 14,16-18
X	FR-A-2 447 274 (TOHO BESLON CO) 22 Août 1980 * page 6, ligne 22 - ligne 28; revendications * * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 6 * * page 10, ligne 1 - ligne 6 * ---	1-3,5-7
X	DE-A-37 34 276 (LENTIA GMBH) 20 Avril 1989 * page 2, ligne 35 - page 3, ligne 40 * ---	1-3,5-7, 9,11,12
D,A	FR-A-2 596 286 (ROSSIGNOL SA) 2 Octobre 1987 * revendications; figures * ---	1,2,6, 14,16-18
-/-		
Date d'achèvement de la recherche 25 Juillet 1996		Examineur Pamies Oile, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un motif une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2740384

N° d'enregistrement
national

FA 521698
FR 9512963

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 461 453 (SALOMON SA) 18 Décembre 1991 * revendications * -----	1-18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
25 Juillet 1996		Pamies Oille, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 150 (1.12.1996)